

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-176376

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/527	K C B		C 0 8 K 5/527 K C B	
C 0 8 L 75/04	N G D		C 0 8 L 75/04 N G D	
101/00			101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-333577

(22)出願日 平成8年(1996)12月13日

(31)優先権主張番号 19546834:1

(32)優先日 1995年12月15日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590000145

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル
ト・アム・マイン (番地なし)

(72)発明者 ホルスト・シュテンデッケ
ドイツ連邦共和国、ローマール、アルテ・
ホンラーター・ストラーセ、22

(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外2名)

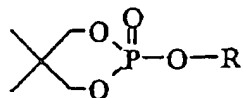
(54)【発明の名称】 難燃性ポリマー性組成物

(57)【要約】

【課題】 難燃性ポリマー性組成物を提供する。

【解決手段】

【化1】

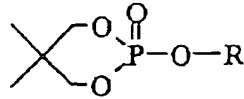


一般式 (I) (式中、Rはフェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニルまたは3,5-ジメチルフェニルを意味する) で表されるハロゲン不含の環状リン酸エステルを含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)

【化 1】



(式中、Rはフェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニルまたは3,5-ジメチルフェニルを意味する)で表されるハロゲン不含の環状リン酸エステルを含有する難燃性ポリマー性組成物。

【請求項 2】 ハロゲン不含の環状リン酸エステルをその他の防災加工剤と組み合わせて含有する請求項 1 に記載の難燃性ポリマー性組成物。

【請求項 3】 その他の防災加工剤が、ハロゲン不含である請求項 2 に記載の難燃性ポリマー性組成物。

【請求項 4】 98～60重量%のポリマーまたはポリマー混合物および2～40重量%の一般式 (I) のハロゲン不含の環状リン酸エステルを含有する請求項 1～3 のいずれかに記載の難燃性ポリマー性組成物。

【請求項 5】 ポリマー性組成物が、ポリウレタン系である請求項 1～4 のいずれかに記載の難燃性ポリマー性組成物。

【請求項 6】 2～40重量%の一般式 (I) のハロゲン不含の環状リン酸エステルを含有するポリウレタン系組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性ポリマー性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリマー性組成物は、ハロゲン含有有機化合物を用いた処理、特に三酸化アンチモンと組み合わせた処理により難燃性を付与されることは公知である

(J. Troitsch, International Plastics Flammability Handbook, Carl-Hanser-VerlagMunich (1990), pages 53-60)。

【0003】プラスチック成形組成物は、例えば米国特許第4,198,493号、米国特許第4,461,862号、ヨーロッパ特許出願公開第0258685号およびヨーロッパ特許出願公開第0584567号明細書に記載されているように、ポリリン酸アンモニウム塩を基材とするハロゲン不含泡沸性(intumescence)防災加工剤を用いた処理により難燃性を付与されることも公知である。

【0004】さらに、Chemical Abstracts 93, 133266 (1980) には、防災加工剤としての環状リン酸エステルの種々のハロアルキルエステルのテストのための参考文献が含まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】驚くべきことに、ハロゲン不含の環状リン酸エステルを含有するポリマー性組成物が優れた防災効果を示すことが見出された。従って、UL 94-HF1 に格付けされる軟質のポリエステル-ポリウレタンフォームの場合に、このタイプのPURフォームに最も適したハロゲン不含防災加工剤であるポリリン酸アンモニウム塩を使用する場合には、本発明のハロゲン不含環状リン酸エステルを用いた場合と比較して3倍もの量を使用しなければならないことが判明した。

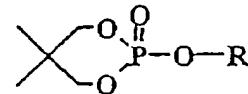
【0006】ポリリン酸アンモニウムは、2倍以上高いリン含有量(12.8%に対して31.5%)を有するだけでなく、14.5%の窒素含有量において、リン/窒素相乗作用により追加的な改善に寄与するので、これは驚くべきことであり、そして予期できないことであった。

【0007】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、防災加工剤として下記一般式

【0008】

【化 2】



【0009】(式中、Rは、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニルまたは3,5-ジメチルフェニルを意味する)で表されるハロゲン不含の環状リン酸エステルを含有する難燃性ポリマー性組成物に関する。

【0010】難燃性ポリマー性組成物がハロゲン不含の環状リン酸エステルをその他の防災加工剤と組み合わせて含有する場合には、その他の防災加工剤もハロゲンを含まないことが好ましい。本発明の難燃性ポリマー性組成物は、好ましくは98～60重量%のポリマーまたはポリマー混合物、および2～40重量%のハロゲン不含の環状リン酸エステルを含有する。

【0011】ポリマー性組成物は、ポリウレタン系であることが好ましい。このポリウレタン系は、好ましくは2～40重量%のハロゲン不含の環状リン酸エステルを含有する。このポリマー類は、以下の物質であってもよい；

1. モノ-およびジオレフィンのポリマー、例えば高、中または低密度ポリエチレン(場合により架橋していてもよい)、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン-1、ポリメチルペンテン-1、ポリイソブレンまたはポリブタジエン、およびシクロオレフィン、例えばシクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー。

2. 1. に記載したポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリエチレンまたはポリイソブチレンとの混合物。

3. モノーおよびジオレフィン相互のコポリマーまたはその他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン/プロピレンコポリマー、プロピレン/ブテン-1コポリマー、プロピレン/イソブチレンコポリマー、エチレン/ブテン-1コポリマー、プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソプレンコポリマー、エチレン/アルキルアクリレートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン/ビニルアセテートコポリマーまたはエチレン/アクリル酸コポリマーおよびそれらの塩（イオノマー）、ならびにエチレンのプロピレンおよびジエンとのターポリマー、例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデンノルボルネン。

4. ポリスチレンまたはポリ(p-メチルスチレン)

5. スチレンまたは α -メチルスチレンとジエンまたはアクリル酸誘導体とのコポリマー、例えばスチレン/ブタジエン、スチレン/無水マレイン酸、スチレン/アクリロニトリル、スチレン/エチルメタクリレート、スチレン/ブタジエン/エチルアクリレートまたはスチレン/アクリロニトリル/メタクリレート；またはスチレンコポリマーとその他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン/プロピレン/ジエンターポリマー、ならびにスチレンのブロックコポリマー、例えばスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソプレン/スチレン、スチレン/エチレン-プロピレン/スチレンまたはスチレン/エチレン-プロピレン/スチレンとの高衝撃性混合物。

6. スチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエン上のスチレン、ポリブタジエン上のスチレンおよびアクリロニトリル、ポリブタジエン上のスチレンおよび無水マレイン酸、ポリブタジエン上のスチレンおよびアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレート、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマー上のスチレンおよびアクリロニトリル、ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレート上のスチレンおよびアクリロニトリル、アクリレート/ブタジエンコポリマー上のスチレンおよびアクリロニトリルおよびそれらの5. に記載したコポリマーとの混合物（これらは、例えばいわゆるABS、MBS、ASA、またはAESポリマーとして知られている）。

7. 不飽和アルコールおよびアミンまたはそれらのアシル誘導体またはアセタールから誘導されるポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ステアレート、ベンゾエートまたはマレエート、ポリビニルブチラール、ポリアルキルフタレートまたはポリアリルメラミン。

8. ポリフェニレンオキシドおよびスルフィドおよびそ

これらのスチレンポリマーとの混合物。

9. 一方で末端にヒドロキシル基を有し、他方で脂肪族または芳香族ポリイソシアネートを有する、ポリエーテル、ポリエステルおよびポリブタジエンから誘導されるポリウレタン、およびそれらの前駆体（ポリイソシアネート-ポリオールプレポリマー）。

10. 一方でアルデヒドから、そして他方でフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋したポリマー、例えばフェノール/ホルムアルデヒド、尿素/ホルムアルデヒド、およびメラミン/ホルムアルデヒド樹脂。

11. 上記したポリマーの混合物または上記していないポリマーの混合物、例えばPP/EPDM、ポリアミド6/EPDMまたはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、POM/熱可塑性PUR、POM/MBS、PPE/HIPS、PA/HDPE、PA/PPまたはPA/PPE。

12. 不飽和ポリエステル樹脂。不飽和ポリエステル樹脂は、飽和および不飽和ジカルボン酸またはそれらの無水物およびジオールの縮合反応により製造することができる生成物を意味する。このために好ましいジカルボン酸は、マレイン酸およびフマル酸である。最もよく使用されるモノマーは、スチレンであり、これは所望の場合にはポリエステル樹脂と混合してもよい。

13. エポキシ樹脂。エポキシ樹脂は、エポキシド成分および架橋成分（硬化剤）から重付加反応により製造することができる化合物を意味する。このエポキシド成分は、適した触媒の添加により自己架橋性であってもよい。好ましいエポキシド成分は、芳香族ポリグリシジルエーテル、例えばビスフェノールAビスグリシジルエーテル、ビスフェノールFビスグリシジルエーテルおよびビスフェノールSビスグリシジルエーテル、フェノール/ホルムアルデヒドおよびクレゾール/ホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエーテル、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸のジグリシジルエーテル、トリグリシジルシアヌレートおよび/またはヒダントインエポキシ樹脂である。架橋（硬化）は、ポリアミン、例えばトリエチレントトラミン、ポリアミドアミンまたは多塩基性酸またはそれらの無水物、例えば無水フタル酸またはヘキサヒドロフタル酸無水物を用い、場合によっては促進剤および/または触媒を添加して行われる。本発明のポリマー性組成物は、さらに80重量%までの増量剤および補強剤、例えば炭酸カルシウム、シリケート、グラスファイバー、アスベスト、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラックおよび/またはグラファイトを含有していてもよい。

【0012】追加的に10〜50重量%の増量剤および補強剤を含有する成形組成物がここでは好ましい。本発

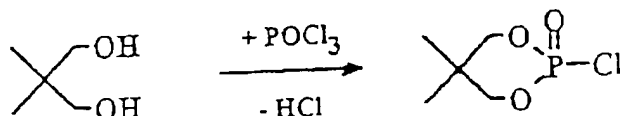
明に従って使用されるハロゲン不含の環状リン酸エステルは、以下の手法で製造することができる。

1. 2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールとオキシ塩化*

*リンとの反応:

【0013】

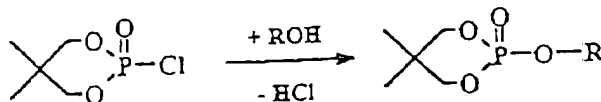
【化3】



【0014】2. 環状リン酸エステル塩化物とフェノールとの反応:

※【0015】

※【化4】



【0016】これらの反応は、適した不活性溶媒、例えば芳香族、脂肪族、脂環式または塩素化脂肪族炭化水素中で、適した第三アミン、例えばトリエチルアミンまたはピリジンの存在下に、そして適した触媒、例えば塩化アルミニウムの存在下に実施することができる。これらのハロゲン不含の環状リン酸エステルの製造手段は、常圧または減圧下に行うことができる。

【0017】

【実施例】以下の実施例において百分率は重量%である。

例1 (防災加工剤の製造)

R.L. McConnell and H.W. Coover jr., J. Org. Chem. 24, 630-636(1959)の方法に従って、5,5-ジメチル-2-オキソ-2-フェノキシ-1,3,2-ジオキサホスホリナン(p phosphorinane)を製造し、精製した。

例2 ~ 10

難燃性の軟質のポリエステル-ポリウレタンフォームを製造するための実験を、下記の試料を用いて行った(部は重量部である): 100部のポリオール

BAYER AG社から市販されているDesmophen 2200 (登録商標)、ヒドロキシル価60mg(KOH)/g、密度1.18g/mL、25°Cでの粘度17,500mPa・sのポリエステル-ポリオール

2. 5~20部の防災加工剤

3. 5部の水

1. 5部の触媒

BAYER AG社から市販されているDesmorapid DB (登録商標)、25°Cでの密度約0.9g/mL、沸点179~182°Cのわずかに黄色がかった澄んだ液体の第三アミン

1. 0部のシリコン安定剤

OSi Specialities S.A., Meyrin 社(スイス)から市販されているNiax SE-232 (登録商標)、25°Cでの密度1.01g/mL、25°Cでの粘度330mPa・sのシリコン安定剤

45. 5部のジイソシアネート-トルエン

BAYER AG社から市販されているDesmorapid T80 (登録商標)、20°Cでの密度1.221g/mL、融点13.6°Cの2,4-および2,6-ジイソシアネート-トルエンの80/20混合物。以下の例には、以下の防災加工剤を使用した:

- 実施例1の生成物

- HOECHST AG社から市販されているHostaflam AP 422 (登録商標)、密度1.9g/mL、リン含有量31.5%、窒素含有量14.5%の長鎖アンモニウムポリホスフェート。

難燃性を評価するために、ASTM-D2863 (酸素インデックス)、(J. Troitzsch, ibidem, pages 217-218)、軟質フォームのUL 94 水平試験 (J. Troitzsch, ibidem, pages 348-349) およびDIN 4102, Part 1に従って燃焼試験を行った。

【0018】ハロゲン不含の難燃性軟質ポリエステル-PU Rフォームの典型的防災加工剤であるアンモニウムポリホスフェートを用いた比較実施例である、表1の実施例5~7では、フォームのリン含有量が2.06~3.87%であるにも関わらずDIN 4102-B2には格付けできない。他方で、本発明のハロゲン不含の環状リン酸エステルを用いた実験では、リン含有量が1.21%を超えた点ですでにDIN 4102-B2への格付けが達成されている。

【0019】防災加工剤効果の違いは、UL 94 水平試験(表2参照)ではっきり現れる。本発明の場合には、UL 94 水平試験の最良の等級分類であるUL 94-HF1が、軟質PU Rフォーム中のリン含有量が0.43%であっても達成され、一方でアンモニウムポリホスフェートの場合には同じ分類とするために2.99%のリン含有量が必要である。

表1: 軟質ポリエステル-ポリウレタンフォームのDIN 4102, Part 1に従った難燃性の試験

【0020】

【表1】

例番号	防炎加工剤 タイプ	量 (php) ¹⁾	密度 (kg/m ³)	フォームの P 含 有量 (%)	防炎加工剤からのフォー ムの N 含有量 (%)	DIN 4102 (エッジ火 炎) 火炎高さ 等級 ²⁾
2 (本願発明)	実施例 1 の生成物	10	30	0.83	-	>150 B3
3 (本願発明)	実施例 1 の生成物	15	33	1.21	-	145 B2
4 (本願発明)	実施例 1 の生成物	20	35	1.57	-	125 B2
5 (比較例)	Hostaflam AP 422	10	30	2.06	0.95	>150 B3
6 (比較例)	Hostaflam AP 422	15	32	2.99	1.38	>150 B3
7 (比較例)	Hostaflam AP 422	20	34	3.87	1.78	>150 B3

1) php=ポリオール 100 部に対する部 (重量部/ポリオール 100 重量部)

2) 要件: 等級 B3=火炎高さ (平均) >150mm

B2=火炎高さ (平均) <150mm、個々の測定値に>150mm なし

【0021】表2: 軟質ポリエステル-ポリウレタンフ * 【0022】

フォームの酸素インデックス試験 (ASTM-D2863) および UL [表2]

-94 水平試験に従った難燃性の試験 *

例番号	防炎加工剤 タイプ	量 (php) ¹⁾	密度 (kg/m ³)	フォームの P 含 有量 (%)	酸素インデッ クス (O ₂ %)	UL 94 等級 ²⁾
8 (本願発明)	実施例 1 の生成物	2.5	29	0.22	22.0	HBF
9 (本願発明)	実施例 1 の生成物	5	32	0.43	22.5	HF 1
10 (本願発明)	実施例 1 の生成物	7.5	31	0.62	23.5	HF 1
2 (本願発明)	実施例 1 の生成物	10	30	0.83	24.0	HF 1
3 (本願発明)	実施例 1 の生成物	15	33	1.21	25.0	HF 1
4 (本願発明)	実施例 1 の生成物	20	35	1.57	26.0	HF 1
5 (比較例)	Hostaflam AP 422	10	30	2.06	23.0	HBF
6 (比較例)	Hostaflam AP 422	15	32	2.99	24.0	HF 1
7 (比較例)	Hostaflam AP 422	20	34	3.87	24.5	HF 1

1) php=ポリオール 100 部に対する部 (重量部/ポリオール 100 重量部)

2) 要件: 等級 HBF: 燃焼速度<38mm/分

等級 HF1: バーニングドリップなし、後燃焼時間<2秒

等級 HF2: バーニングドリップ、後燃焼時間<2秒